

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 589 350 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93114892.8**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08F 10/00, C08F 4/24,  
C08F 4/02**

(22) Anmeldetag: **16.09.93**

(30) Priorität: **23.09.92 DE 4231749**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**30.03.94 Patentblatt 94/13**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL SE**

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-67063 Ludwigshafen(DE)**

(72) Erfinder: **Mueller, Hans-Joachim, Dr.  
Pfortmuellerstrasse 52  
D-6718 Gruenstadt(DE)  
Erfinder: Follmer, Godofredo, Dr.  
Im Horst 11a  
D-6701 Maxdorf(DE)  
Erfinder: Konrad, Rainer, Dr.  
Gartenweg 7  
D-6701 Goennheim(DE)  
Erfinder: Saive, Roland, Dr.  
Dirmsteiner Weg 25  
D-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Lux, Martin, Dr.  
Mainstrasse 4  
D-6701 Dannstadt-Schauernheim(DE)  
Erfinder: Goertz, Hans-Helmut, Dr.  
Am Wurmberg 11  
D-6713 Freinsheim(DE)  
Erfinder: Funk, Guido, Dr.  
Duererstrasse 5  
D-6520 Worms 1(DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen.**

- (57) Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen, bei welchem man
- (1) ein Siliciumdioxid enthaltendes Trägergel herstellt, indem man
    - (1.1) in einen unter Drall stehenden Strom einer wässrigen Mineralsäure längs sowie tangential zum Strom eine Natrium- oder Kaliumwasserglaslösung einbringt, das dabei entstehende Kieselsäure-Hydrosol in ein gasförmiges Medium tropfenförmig versprüht, zum Hydrogel erstarren läßt und das so erhaltene Hydrogel ohne vorherige Alterung durch Waschen von Salzen befreit,
    - (1.2) das aus (1.1) resultierende Hydrogel trocknet, wobei die Trägergel-Bildung erfolgt, und
  - (2) das Trägergel (1) mit Chromtrioxid oder einer unter den Bedingungen des Verfahrensschritts (3) in Chromtrioxid überführbaren Chromverbindung belädt, wodurch ein chromhaltiges Trägergel entsteht, und
  - (3) das chromhaltige Trägergel (2) in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Vol.-% enthaltenden Gasstrom während 10 bis 1000 Minuten auf 400 bis 1100 °C erhitzt,
- wobei man das aus dem Verfahrensschritt (1.1) resultierende Hydrogel im Verfahrensschritt (1.2) innerhalb einer Zeit von nicht mehr als 60 Sekunden in einem formgebenden Schnelltrocknen bei einer Eingangstemperatur von 80 bis 400 °C trocknet.

**EP 0 589 350 A2**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen, bei welchem man

(1) ein Siliciumdioxid enthaltendes Trägergel herstellt, indem man

(1.1) in einen unter Drall stehenden Strom einer wäßrigen Mineralsäure längs sowie tangential zum Strom eine Natrium- oder Kaliumwasserglaslösung einbringt, das dabei entstehende Kieselsäure-Hydrosol in ein gasförmiges Medium tropfenförmig versprüht, zum Hydrogel erstarren läßt und das so erhaltene Hydrogel ohne vorherige Alterung durch Waschen von Salzen befreit,

(1.2) das aus (1.1) resultierende Hydrogel trocknet, wobei die Trägergel-Bildung erfolgt, und

(2) das Trägergel (1) mit Chromtrioxid oder einer unter den Bedingungen des Verfahrensschritts (3) in Chromtrioxid überführbaren Chromverbindung belädt, wodurch ein chromhaltiges Trägergel entsteht, und  
(3) das chromhaltige Trägergel (2) in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Vol.-% enthaltenden Gasstrom während 10 bis 1000 Minuten auf 400 bis 1100 °C erhitzt.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung einen neuen Trägerkatalysator zur Herstellung von Polymerisaten von  $\alpha$ -Olefinen, welcher nach dem neuen Verfahren erhältlich ist. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die mit Hilfe dieses neuen Trägerkatalysators hergestellten Polymerisate von  $\alpha$ -Olefinen.

Das eingangs genannte Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen ist bis auf die erfindungsgemäße Verbesserung aus der EP-A 0 429 937 bekannt. Für dieses bekannte Verfahren ist es wesentlich, daß man die aus dem Verfahrensschritt (1.1) resultierenden Hydrogele bei maximal 180 °C unter einem Vakuum von 13,3 mbar so lange trocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr auftritt. Hierbei sind Trocknungszeiten von mehreren Stunden notwendig.

Weiterhin ist aus der DE-A 41 32 894 ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen bekannt, bei dem die Trocknungszeit der für die Herstellung des Trägerkatalysators erforderlichen Trägergele auf einige Sekunden verringert werden kann. Die Trocknung erfolgt dabei in einem Schnelltrockner bei einer Eingangstemperatur von 200 bis 600 °C. Mit Hilfe derartig hergestellter Trägerkatalysatoren sind Polymere von  $\alpha$ -Olefinen mit verbesserter Tieftemperaturzähigkeit und Verarbeitbarkeit erhältlich.

Die in der EP-A 0 429 937 und der DE-A 41 32 894 beschriebenen Trocknungsmethoden zur Herstellung der Trägergele sind nicht formgebend, was zur Folge hat, daß die daraus erhaltenen Träger entweder als splittige Bruchstücke aus zerplatzendem Hydrogel (EP-A 0 429 937) oder als Partikel mit nicht definierter Morphologie anfallen (DE-A 41 32 894), die anschließend noch vermahlen werden müssen. Die bei diesem Mahlprozeß anfallenden Partikel mit Teilchengrößen von weniger als 30 µm sind im Polymerisationsprozeß unerwünscht, da sie für die Bildung von Polymerfeinstaub verantwortlich sind. Zur Beseitigung dieses Feinstaubs, der ca. 20 % der gesamten Trägermenge ausmacht, muß dieser durch Siebung abgetrennt und anschließend verworfen werden, was mit einem nicht unerheblichen verfahrenstechnischen Mehraufwand verbunden ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein neues Verfahren zu finden, welches die Herstellung eines Trägerkatalysators für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen in besonders einfacher und zuverlässiger Weise unter Vermeidung der geschilderten Nachteile gestattet, wobei sich der neue Trägerkatalysator u.a. durch eine hohe Produktivität auszeichnen sollte und sich darüber hinaus insbesondere zur Herstellung von hochmolekularen und gut verarbeitbaren Polymerisaten von  $\alpha$ -Olefinen mit sehr guter Morphologie eignen sollte.

Ausgehend von der DE-A 41 32 894 wurde diese Aufgabe in nicht vorhersehbarer Weise elegant dadurch gelöst, daß man die Trocknung der für die Herstellung des Trägerkatalysators erforderlich n Hydrogele modifizierte.

Demgemäß handelt es sich bei der vorliegenden Erfindung um ein neues Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen, bei welchem man

(1) ein Siliciumdioxid enthaltendes Trägergel herstellt, indem man

(1.1) in einen unter Drall stehenden Strom einer wäßrigen Mineralsäure längs sowie tangential zum Strom eine Natrium- oder Kaliumwasserglaslösung einbringt, das dabei entstehende Kieselsäure-Hydrosol in ein gasförmiges Medium tropfenförmig versprüht, zum Hydrogel erstarren läßt und das so erhaltene Hydrogel ohne vorherige Alterung durch Waschen von Salzen befreit,

(1.2) das aus (1.1) resultierende Hydrogel trocknet, wobei die Trägergel-Bildung erfolgt, und

(2) das Trägergel (1) mit Chromtrioxid oder einer unter den Bedingungen des Verfahrensschritts (3) in Chromtrioxid überführbaren Chromverbindung belädt, wodurch ein chromhaltiges Trägergel entsteht, und  
(3) das chromhaltige Trägergel (2) in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Vol.-% enthaltenden Gasstrom während 10 bis 1000 Minuten auf 400 bis 1100 °C erhitzt,

wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man das aus dem Verfahrensschritt (1.1) resultierende Hydrogel im Verfahrensschritt (1.2) innerhalb einer Zeit von nicht mehr als 60 Sekunden in einem

formgebenden Schnelltrockner bei einer Eingangstemperatur von 80 bis 400 °C trocknet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein neuer Trägerkatalysator für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen, welcher durch das neue Verfahren herstellbar ist.

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen der Kürze halber als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet. Aus demselben Grund wird der neue Trägerkatalysator für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen nachstehend kurz "erfindungsgemäßer Trägerkatalysator" genannt.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht dabei von der Herstellung des siliciumdioxidhaltigen Trägers (1) aus (Verfahrensschritt 1).

Zu diesem Zweck wird zunächst Gas aus der DE-B 25 40 278 bekannte Kieselsäure-Hydrogel hergestellt (Verfahrensschritt 1.1). Dieses bekannte Kieselsäure-Hydrogel weist im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 10 bis 25 Gew.-% (berechnet als Siliciumdioxid oder Aluminiumsiliciumoxid) auf. Im allgemeinen ist es kugelförmig mit einem Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 8 mm. Es wird erhalten, indem man in einen unter Drall stehenden Strom einer wäßrigen Mineralsäure längs sowie tangential zum Strom eine Natrium- oder Kaliumwasserglaslösung einbringt, das dabei entstehende Kieselsäure-Hydrosol in ein gasförmiges Medium tropfenförmig versprüht, zum Hydrogel erstarren läßt und das so erhaltene weitgehend kugelförmige Hydrogel ohne vorherige Alterung durch Waschen von Salzen befreit.

Die wäßrige Mineralsäure kann noch Aluminiumionen enthalten. Sofern in der wäßrigen Mineralsäure Aluminiumionen vorhanden sein sollen, werden sie in einer Menge angewandt, welche einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt des Trägers (1) von 1 bis 15 Gew.-% bewirkt.

Nach einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens können bis maximal 95 Gew.-% des in den Hydrogelen enthaltenen Wassers extrahiert werden. Die Bezeichnung Hydrogele bezieht sich dabei auf die aus dem Verfahrensschritt (1.1) resultierenden Hydrogele. Für diesen weiteren Verfahrensschritt (1.1.1), der noch vor der Trocknung (1.2) vorgenommen werden sollte, kommen vor allem organische Lösungsmittel in Betracht. Beispiele geeigneter organischer Lösungsmittel sind insbesondere  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol,  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_5$ -Ketone, wie Aceton oder Butanon sowie Gemische aus diesen Lösungsmitteln. Vorteilhafterweise werden bei einer Extraktion nach dem Verfahrensschritt (1.1.1) 0,1 bis 60 Gew.-%, insbesondere 1 bis 50 Gew.-%, des im Hydrogel enthaltenen Wassers extrahiert. Methodisch gesehen weist die Extraktion des Wassers keine Besonderheiten auf, sondern kann in den üblichen und bekannten Extraktionsvorrichtungen wie Säulenextraktoren erfolgen. Außerdem ist es für die Extraktion von Vorteil, dem Lösungsmittel vor dem Extrahieren bis zu 50 Vol.-% Wasser zuzusetzen, sofern dies ohne Entmischung möglich ist.

Erfindungsgemäß wird das aus dem Verfahrensschritt (1.1) oder (1.1.1) resultierende Hydrogel in einem formgebenden Schnelltrockner bei einer Eingangstemperatur von 80 bis 400 °C getrocknet (Verfahrensschritt 1.2). Als formgebende Schnelltrockner werden üblicherweise die in der Technik bekannten formgebenden Sprühtrockner verwendet. Bei den formgebenden Schnelltrocknern kann es sich aber auch um formgebende Sprühwirbelschichten handeln. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sollte die Trocknungszeit im Verfahrensschritt (1.2) nicht mehr als 60 Sekunden, insbesondere nicht mehr als 30 Sekunden betragen. Als besonders vorteilhaft erweisen sich Trocknungszeiten von weniger als 8 Sekunden.

Die Trocknungstemperaturen an der Einspritzdüse des im Verfahrensschritt (1.2) verwendeten formgebenden Schnelltrockners sollten im Bereich von 80 bis 400 °C, insbesondere im Bereich von 100 bis 350 °C liegen. Bevorzugt werden dazu formgebende Sprühtrockner mit einer Höhe von mindestens 1,5 Metern und einem Rohrdurchmesser von 0,5 bis 2 Metern verwendet. Im allgemeinen arbeiten derartige formgebende Sprühtrockner mit einem Gasdurchsatz an Brenngas oder Heizluft in der Größenordnung von 100 bis 2000 kg/h, insbesondere bei 200 bis 1500 kg/h. Vorteilhaft wird das zu trocknende Hydrogel über eine mit etwa 10000 Umdrehungen pro Minute rotierende Scheibe versprüht, wobei die rotierende Scheibe üblicherweise einen Durchmesser von 150 bis 300 mm aufweist. Derartige formgebende Schnelltrockner sind in der Technik bekannt. Vorzugsweise wird das bei der Trocknung (Verfahrensschritt 1.2) resultierende Trägergel nach dem Durchlaufen des formgebenden Schnelltrockners in Abscheidungsrichtungen, beispielsweise in Zyklonen abgeschieden. Die resultierenden Trägergele können anschließend noch in Mahlapparaturen, beispielsweise Mühlen, zerkleinert werden.

Weiters kann es sich empfehlen, die aus den Verfahrensschritten (1.2) erhaltenen Trägergele noch vor ihrer Beladung mit Chromtrioxid oder mit einer in Chromtrioxid auflösbaren Chromverbindung (im Verfahrensschritt (2)) zu klassieren (Verfahrensschritt 1.2.1). Dies kann dabei in den üblichen Klassierapparaturen, beispielsweise in geeigneten Siebvorrichtungen, erfolgen.

Die aus den Verfahrensschritten (1.2) oder (1.2.1) erhältlichen Trägergele fallen im wesentlichen als sphärische Teilchen mit einem Durchmesser von 10 bis 300  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 50 bis 150  $\mu\text{m}$  an.

Vorteilhafte Trägergele haben eine Oberfläche von 100 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, insbesondere von 200 bis 600 m<sup>2</sup>/g und ein Porenvolumen von 0,5 bis 2,5 cm<sup>3</sup>/g, insbesondere von 0,8 bis 2,0 cm<sup>3</sup>/g. Der Porenradius dieser Trägergele liegt im allgemeinen bei 40 bis 200 Angström, insbesondere bei 40 bis 140 Angström.

Die in erfindungsgemäßer Weise erhaltenen Trägergele eignen sich hervorragend für die Herstellung des ebenfalls erfindungsgemäßen Katalysators.

Dazu werden die in der vorstehend beschriebenen Weise hergestellten Trägergele im Verfahrensschritt (2) nach bekannten Methoden, wie sie beispielsweise in der DE-B 25 40 278 oder der DE-A 36 40 802 beschrieben werden, mit Chromtrioxid oder einer Chromverbindung beladen, welche unter den Bedingungen des nachstehend im Detail beschriebenen Verfahrensschritts (3) in Chromtrioxid überführt werden kann. Die Beladung erfolgt bei einem Gewichtsverhältnis Trägergel : Chrom von 100:0,1 bis 100:10, insbesondere von 100:0,3 bis 100:3.

Vorteilhafterweise wird hierbei das Trägergel (1) in einer Lösung von Chromtrioxid oder einer unter den Bedingungen des Verfahrensschritts (3) in Chromtrioxid überführbaren Verbindung suspendiert, wonach man unter möglichst homogener Durchmischung der Suspension deren flüssige Bestandteile wie Alkohole und/oder Ketone sowie gegebenenfalls noch Wasser verdampft. Vorzugsweise werden hierbei Temperaturen von 20 bis 150 °C und Drücke von 10 mbar bis 1 bar eingehalten. Hierbei erweist es sich als vorteilhaft, wenn das chromhaltige Trägergel (2) noch eine gewisse Restfeuchte aufweist. Allerdings sollen die flüchtigen Bestandteile nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf das Trägergel (2), betragen.

Beispiele geeigneter Chromverbindungen sind außer Chromtrioxid und Chromhydroxid Salze des dreiwertigen Chroms mit organischen und anorganischen Säuren wie Chromacetat, -oxalat, -sulfat und -nitrat sowie Chelate des dreiwertigen Chrom wie Chromacetylacetonat. Von diesen sind die Verbindung n bevorzugt, welche im Verfahrensschritt (3) rückstandsfrei in Chromtrioxid übergehen. Von diesen wiederum wird Chrom(III)nitrat-9-hydrat ganz besonders bevorzugt verwendet.

Bei der Herstellung des chromhaltigen Trägergels (2) können auf das aus dem Verfahrensschritt (1) resultierende Trägergel noch anorganische fluoridhaltige Verbindungen aufgetragen werden. Beispiele geeigneter anorganischer fluoridhaltiger Verbindungen sind Lithium-, Natrium- und Kaliumfluorid sowie Azmonium-, Natrium- und Kaliumhexafluorsilikat, von denen Ammoniumhexafluorsilikat besonders vorteilhaft ist. Hierbei können die anorganischen fluoridhaltigen Verbindungen als Lösung oder als Feststoffe aufgetragen werden. Vorteilhafterweise werden sie in einer Menge aufgetragen, daß ein Gehalt der chromhaltigen Trägergele (2) an Fluorid von 0,1 bis 3,2 Gew.-% resultiert.

Weiterhin können bei der Herstellung des chromhaltigen Trägergels (2) auch noch eine Reihe phosphororganischer Verbindungen, wie beispielsweise Triethyl- oder Triphenylester der Phosphorsäure zudosiert werden. Das Aufbringen dieser Verbindungen auf das Trägergel erfolgt am günstigsten aus einer alkoholischen Lösung, beispielsweise aus Methanol. Vorteilhafterweise werden die phosphororganischen Verbindungen in einer solchen Menge aufgetragen, daß der Gehalt der chromhaltigen Trägergele (2) an Phosphor 0,1 bis 2,5 Gew.-% beträgt.

Im Verfahrensschritt (3) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das chromhaltige Trägergel (2) aktiviert. Methodisch gesehen weist diese Aktivierung keine Besonderheiten auf, sondern kann nach den aus der DE-A 15 20 467 bekannten Methoden erfolgen. Vorteilhafterweise wird hierbei das chromhaltige Trägergel (2) in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Vol.-% enthaltenden Gasstrom während 10 bis 1000 Minuten, insbesondere während 150 bis 750 Minuten auf 400 bis 1100, insbesondere auf 500 bis 800 °C erhitzt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt, wodurch der erfindungsgemäße Trägerkatalysator resultiert.

Im Verfahrensschritt (3) kann außerdem noch mindestens eine der vorstehend genannten anorganischen fluoridhaltigen Verbindungen auf die noch vorhandenen chromhaltigen Trägergele (2) oder die bereits vorhandenen Teilchen des erfindungsgemäßen Trägerkatalysators in üblicher und bekannter Weise in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf den erfindungsgemäßen Trägerkatalysator (3), aufgetragen werden. Vorteilhafterweise werden die Fluoride hierbei als Feststoffe aufgetragen.

Vorteilhafterweise hat der in erfindungsgemäßer Verfahrensweise erhaltene erfindungsgemäße Trägerkatalysator einen Chromgehalt von 0,5 bis 3,0, insbesondere von 0,7 bis 1,5 Gew.-%, und kann direkt für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen nach den üblichen Verfahren verwendet werden.

Unabhängig davon, ob es sich bei diesen bekannten Polymerisationsverfahren um diskontinuierliche oder kontinuierliche Suspensionspolymerisationsverfahren, Lösungspolymerisationsverfahren oder Gasphasenpolymerisationsverfahren im gerührt oder gewirbelten Festbett handelt, ist der erfindungsgemäße Katalysator dem bislang bekannten überlegen und liefert  $\alpha$ -Olefinpolymerisate mit ausgezeichnetem anwendungstechnischem Eigenschaftsprofil. Besonders Vorteile weist der erfindungsgemäße Trägerkatalysator bei der Herstellung von grießförmigen Ethylenhomopolymerisaten und von Copolymerisaten des Ethylens

mit untergeordneten Mengen an einpolym. risierten C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>- $\alpha$ -Monoolefinen auf. Polymerisationsverfahren mit Hilfe dieses erfindungsgemäßen Trägerkatalysators werden vorteilhaft bei Temperaturen von 70 bis 150 °C und Drücken von 2 bis 150 bar durchgeführt.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Trägerkatalysators erhältlichen Polymerisate von  $\alpha$ -Olefinen zeichnen sich u.a. durch eine hohe Molmasse, charakterisiert durch Grenzviskositäten von 300 bis 600 cm<sup>3</sup>/g, eine gute Verarbeitbarkeit und eine sehr hohe Schüttdichte aus. Die sphärische Form des ebenfalls erfindungsgemäßen Trägerkatalysators findet sich dabei überraschenderweise auch in den anfallend n Polymerpartikeln wieder, die sich insbesondere auch durch eine gute Morphologie auszeichnen.

Der Schmelzflußindex der daraus resultierenden Polymerisate, bei 190 °C und unter einem Gewicht von 2,16 kg (nach DIN 53 735) liegt üblicherweise bei 0,01 bis 1 g/10 min., insbesondere bei 0,1 bis 0,5 g/10 min. (MFI). Bei höherer Belastung, d.h. einem Gewicht von 21,6 kg anstelle von 2,16 kg, beträgt der Schmelzflußindex im allgemeinen 0,5 bis 20 g/10 min., insbesondere 1,0 bis 20 g/10 min. (HLMI). Daraus resultiert ein Schmelzflußverhältnis (HLMI/MFI) von etwa 20 bis 200, insbesondere von 50 bis 200.

Darüber hinaus zeichnet sich der erfindungsgemäße Trägerkatalysator auch durch eine im Vergl. zum Stand der Technik bemerkenswert hohe Produktivität aus.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Trägerkatalysators hergestellten Polymerisate von  $\alpha$ -Olefinen eignen sich vor allem für die Herstellung von Folien und Formteilen nach dem Folienblas- und Blasform-Verfahren. Hierbei weisen bereits die ohne vorangegangene Homogenisierung direkt aus Polymerisatgrößen hergestellten Polymerisate eine hohe Schockzähigkeit auf. Außerdem eignen sich die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysators hergestellten Homo- und Copolymerisate des Ethylens hervorragend für die Herstellung von Behältern mit Gefahrgutzulassung.

#### Beispiele und Vergleichsversuche

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Trägerkatalysators mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens und seine Verwendung zur Polymerisation von Ethylen

#### Beispiel 1

Versuchsvorschrift:

##### 1.1 Die Herstellung des Trägers (1)

Für die Herstellung des Trägers (1) wurde eine in der Figur der US-A 38 72 217 dargestellte Mischdüse der folgenden Abmessungen benutzt: der Durchmesser der zylindrischen, aus einem Kunststoffschlauch gebildeten Mischkammer betrug 14 mm, die Mischraumlänge (einschließlich der Nachmischstrecke) lag bei 350 mm. Nahe der stirnseitig verschlossenen Eintrittsseite der Mischkammer war eine tangentielle Einlaufbohrung von 4 mm Durchmesser für die Mineralsäure angebracht. Es schlossen sich vier weitere Bohrungen mit ebenfalls 4 mm Durchmesser und gleicher Einlaufrichtung für die Wasserglaslösung an, wobei der Abstand der Bohrungen voneinander, in Längsrichtung der Mischkammer gemessen, 30 mm betrug. Für die primäre Mischzone war demnach das Verhältnis von Länge zu Durchmesser in etwa gleich 10:1. Für die sich anschließende sekundäre Mischzone lag dieses Verhältnis bei 15:1. Als Spritzmundstück wurde ein flachgedrücktes, leicht nierenförmig ausgebildetes Rohrstück über das Austrittsende des Kunststoffschlauchs geschoben.

Diese Mischvorrichtung wurde mit 325 l/h 33 gew. -%iger Schwefelsäure von 20 °C mit einem Betriebsdruck von ca. 3 bar sowie 1100 l/h Wasserglaslösung (hergestellt aus technischem Wasserglas mit 27 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und 8 Gew.-% Na<sub>2</sub>O durch Verdünnen mit Wasser) mit einem Litergewicht von 1,2 kg/l und einer Temperatur von ebenfalls 20 °C mit einem Druck von ebenfalls ca. 3 bar beschickt. In der mit dem Kunststoffschlauch ausgekleideten Mischkammer wurde durch fortschreitende Neutralisation ein unbeständiges Hydrosol mit einem pH-Wert zwischen 7 und 8 gebildet, welches bis zur vollständigen Homogenisierung noch etwa 0,1 Sekunden in der Nachmischzone verblieb, bevor es durch das Düsenmundstück als flächenförmiger Flüssigkeitsstrahl in die Atmosphäre gespritzt wurde. Der Strahl zerteilte sich während des Flugs durch die Luft in einzelne Tropfen, welche infolge der Oberflächenspannung in eine weitgehend kugelige Form übergingen und noch während ihres Flugs innerhalb ca. 1 Sekunde zu Hydrogel-Kugeln erstarrten. Die Kugeln hatten eine glatte Oberfläche, waren glasklar, enthielten etwa 17 Gew. -% Siliciumdioxid und hatten folgende Kornverteilung:

> 8 mm	10 Gewichtsprozent
6-8 mm	45 Gewichtsprozent
4-6 mm	34 Gewichtsprozent
< 4 mm	11 Gewichtsprozent

5

Die Hydrogel-Kugeln wurden am Ende ihres Fluges in einem Waschturm aufgefangen, welcher nahezu vollständig mit Hydrogel-Kugeln gefüllt war und worin die Kugeln sofort ohne Alterung mit in etwa 50 °C warmem, schwach ammoniakalischem Wasser in einem kontinuierlich verlaufenden Gegenstromprozeß salzfrei gewaschen wurden.

Im Anschluß daran wurden die Kugeln in einer Mühle auf einen Durchmesser von weniger als 2 mm zerkleinert und mit Wasser zu einer niederviskosen Suspension vermengt.

Das auf diese Weise erhaltene zerkleinerte Hydrogel wurde dann in einen formgebenden Sprühtrockner eingebracht, der eine Länge von 2 Metern und einen Rohrdurchmesser von 0,6 Metern aufwies. Der formgebende Sprühtrockner wurde mit einem Gasdurchsatz von 1400 kg/h betrieben. Das Einbringen des Hydrogels erfolgte über einen rotierenden Düsenspalt bei 120 °C. Die Trocknungszeit des Hydrogels betrug etwa 2 Sekunden. Das daraus resultierende Trägergel wurde anschließend in einem Zyklus abgeschieden.

#### 1.2 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Trägerkatalysators

15 kg des vorstehend beschriebenen Trägergels (1) und 40 l einer 4,1 gew.-%igen Lösung von Chrom(III)nitrat-9-hydrat in Ethanol wurden in einen Doppelkonusmischer gefüllt. Unter Rotation des von außen mit Dampf auf 130 °C beheizten Mischers wurde dann im Wasserstrahlvakuum das Ethanol abdestilliert.

Das hierbei resultierende chromhaltige Trägergel (2) wurde in einem Fließbett, welches von Luft durchströmt wurde, während 6 Stunden auf 600 °C erhitzt und danach wieder abgekühlt. Beim Abkühlvorgang nach dieser Aktivierung wurde ab dem Erreichen einer Temperatur von 140 °C das Fließbett mit Stickstoff gespült, um Sauerstoffspuren, welche bei der Polymerisation stören, zu beseitigen.

Der resultierende erfindungsgemäße Trägerkatalysator hatte einen elementaranalytisch ermittelten Chromgehalt von  $2 \times 10^{-4}$  mol/g.

#### 1.3 Die Polymerisation von Ethylen mit Hilfe des erfindungsgemäßen Trägerkatalysators

Ein 1 l-Druckautoklav wurde auf 95 °C aufgeheizt, mehrmals mit Ethylen gespült und unter Rühren mit insgesamt 500 ml Isobutan gefüllt. Nachdem die gewünschte Polymerisationstemperatur von 95 °C erreicht war, wurden 67 mg des aus dem Abschnitt 1.2. erhaltenen erfindungsgemäßen Trägerkatalysators mit Ethylen, das unter einem Druck von 25 bar stand, in den Autoklaven eingeleitet. Danach wurde so lange weiteres Ethylen eingeleitet, bis der gewünschte Polymerisationsdruck von 40 bis 42 bar erreicht war. Während der eigentlichen Polymerisation wurde der Druck im Autoklaven durch Nachdosieren von Ethylen in diesem Druckbereich gehalten. Nach insgesamt 90 Minuten wurde die Polymerisation durch Entspannen abgebrochen.

Bei diesem Versuch erhielt man 285 g Polyethylen. Die Produktivität des dabei verwendeten Katalysators sowie die Schüttdichte, der Staudinger-Index und der Schmelzflußindex (HLMI) des erhaltenen Polyethylens können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden.

#### Beispiel 2

Analog dem Beispiel 1 wurde ein erfindungsgemäßer Katalysator hergestellt, jedoch wurde im Herstellungsschritt (1.2) während der Trägerung mit Chrom(III)nitrat-9-hydrat und noch vor der Aktivierung zusätzlich 2,5 Gew.-%, bezogen auf den Träger, an Ammoniumhexafluorosilikat hinzugesetzt. Die anschließende Polymerisation erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben.

Bei diesem Versuch erhielt man 250 g Polyethylen. Die Produktivität des dabei verwendeten Katalysators sowie die Schüttdichte, der Staudinger-Index und der Schmelzflußindex (HLMI) des erhaltenen Polyethylens können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden.

#### Vergleichsversuch A

Die Herstellung eines Trägerkatalysators gemäß der DE-A 41 32 894 und sein Verwendung zur Polymerisation von Ethylen:

Das erfindungsgemäße Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Trocknung im Herstellungsschritt 1.2 nicht in einem formgebenden Sprühtrockner, sondern in einem Rohrtrockner mit einer Rohrlänge von 5 Metern, einem Rohrdurchmesser von 0,8 Metern und einer Eingangstemperatur von 400 °C durchgeführt wurde.

Bei einem Versuch erhielt man 230 g Polyethylen. Die Produktivität des dabei verwendeten Katalysators sowie die Schüttdichte, der Staudinger-Index und der Schmelzflußindex (HLMI) des erhaltenen Polyethylens können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden.

#### 5 Vergleichsversuch B

Analog dem Vergleichsversuch A wurde nach der Lehre der DE-A 41 32 894 ein Katalysator hergestellt und mit dessen Hilfe Ethylen polymerisiert. Im Unterschied zum Vergleichsversuch A wurde im Herstellungsschritt (1.2) während der Trägerung mit Chrom(III)nitrat-hydrat und noch vor der Aktivierung zusätzlich  
 10 2,5 Gew.-%, bezogen auf den Träger, an Ammoniumhexafluorosilikat hinzugesetzt. Die anschließende Polymerisation erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben.

Bei diesem Versuch erhielt man 250 g Polyethylen. Die Produktivität des dabei verwendeten Katalysators sowie die Schüttdichte, der Staudinger-Index und der Schmelzflußindex (HLMI) des erhaltenen Polyethylens können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden.

Tabelle

	Beispiel		Vergleichsversuch	
	1	2	A	B
20 Produktivität [g erhaltenes Polymerisat/g Katalysator]	4.250	4.300	3.150	3.800
25 Schüttdichte <sup>a)</sup> [g/l]	330	370	260	280
Staudinger-Index <sup>b)</sup> [cm <sup>3</sup> /g]	530	580	520	580
30 Schmelzflußindex <sup>c)</sup>	1,4	nicht bestimmt	1,6	nicht bestimmt

a) nach DIN 53 468

b) nach DIN 53 728

c) High Load Melt Index [HLMI], nach DIN 53 735, bei 190 °C und einem Gewicht von 21,6 kg

35 Die nach den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 erhaltenen Polyethylene weisen eine hohe Schüttdichte, eine hohe Molmasse und nur geringe Feinkornanteile auf. Der dabei eingesetzte ebenfalls erfindungsgemäße Katalysator zeichnet sich u.a. durch eine hohe Produktivität aus, verglichen mit den aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren (Vergleichsversuche A und B).

#### 40 Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen, bei welchem man

(1) ein Siliciumdioxid enthaltendes Trägergel herstellt, indem man

45 (1.1) in einen unter Drall stehenden Strom einer wäßrigen Mineralsäure längs sowie tangential zum Strom eine Natrium- oder Kaliumwasserglaslösung einbringt, das dabei entstehende Kieselsäure-Hydrosol in ein gasförmiges Medium tropfenförmig versprüht, zum Hydrogel erstarren läßt und das so erhaltene Hydrogel ohne vorherige Alterung durch Waschen von Salzen befreit,

(1.2) das aus (1.1) resultierende Hydrogel trocknet, wobei die Trägergel-Bildung erfolgt, und  
 50 (2) das Trägergel (1) mit Chromtrioxid oder einer unter den Bedingungen des Verfahrensschritts (3) in Chromtrioxid überführbaren Chromverbindung belädt, wodurch ein chromhaltiges Trägergel entsteht, und

(3) das chromhaltige Trägergel (2) in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Vol.-% enthaltenden Gasstrom während 10 bis 1000 Minuten auf 400 bis 1100 °C erhitzt.

55 dadurch gekennzeichnet, daß man das aus dem Verfahrensschritt (1.1) resultierende Hydrogel im Verfahrensschritt (1.2) innerhalb einer Zeit von nicht mehr als 60 Sekunden in einem formgebenden Schnelltrockner bei einer Eingangstemperatur von 80 bis 400 °C trocknet.



2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die im Verfahrensschritt (1.1) verwendete wäßrige Mineralsäure Aluminiumionen enthält.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das aus dem Verfahrensschritt (1.1) resultierende Hydrogel vor der Trocknung im Verfahrensschritt (1.2) einem weiteren Verfahrensschritt (1.1.1) unterwirft, wobei man aus dem Hydrogel maximal 95 Gew.-% des im Hydrogel enthaltenen Wassers extrahiert.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Verfahrensschritt (1.1.1) die Extraktion des im Hydrogel enthaltenen Wassers mit Hilfe mindestens eines C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohols und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Ketons erfolgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Bildung des Trärgels im Verfahrensschritt (1.2) und noch vor dessen Beladung mit Chromtrioxid oder mit einer in Chromtrioxid überführbaren Chromverbindung im Verfahrensschritt (2) das Trärgel klassiert (1.2.1).
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Verfahrensschritt (1.2) oder (1.2.1) erhaltenen Trägergele eine sphärische Form mit einem Durchmesser von 10 bis 300 µm, einer Oberfläche von 100 bis 1000 m<sup>2</sup>/g und einem Porenvolumen von 0,5 bis 2,5 cm<sup>3</sup>/g aufweisen.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das aus dem Verfahrensschritt (1) erhältliche Trärgel im Verfahrensschritt (2) noch zusätzlich mit anorganischen, fluoridhaltigen Verbindungen belädt.
8. Trägerkatalysator für die Polymerisation von α-Olefinen, herstellbar durch das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von α-Olefinen durch Polymerisation der Monomeren bei Temperaturen von 70 bis 150°C und Drücken von 2 bis 150 bar mittels eines Chromtrioxid-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chromtrioxid-Katalysator den Trägerkatalysator gemäß Anspruch 8 verwendet.
10. Polymerisate von α-Olefinen, herstellbar durch das Verfahren gemäß Anspruch 9.

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 589 350 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93114892.8**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08F 10/00, C08F 4/24,  
C08F 4/02**

(22) Anmeldetag: **16.09.93**

(30) Priorität: **23.09.92 DE 4231749**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**30.03.94 Patentblatt 94/13**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL SE**

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: **23.11.94 Patentblatt 94/47**

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-67063 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder: **Mueller, Hans-Joachim, Dr.  
Pfortmuellerstrasse 52  
D-6718 Gruenstadt (DE)  
Erfinder: Follmer, Godofredo, Dr.  
Im Horst 11a  
D-6701 Maxdorf (DE)  
Erfinder: Konrad, Rainer, Dr.  
Gartenweg 7  
D-6701 Goennheim (DE)  
Erfinder: Saive, Roland, Dr.  
Dirmsteiner Weg 25  
D-6700 Ludwigshafen (DE)  
Erfinder: Lux, Martin, Dr.  
Mainstrasse 4  
D-6701 Dannstadt-Schauernheim (DE)  
Erfinder: Goertz, Hans-Helmut, Dr.  
Am Wurmberg 11  
D-6713 Freinsheim (DE)  
Erfinder: Funk, Guido, Dr.  
Duererstrasse 5  
D-6520 Worms 1 (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen.**

(57) Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen, bei welchem man

(1) ein Siliciumdioxid enthaltendes Trägergel herstellt, indem man

(1.1) in einen unter Drall stehenden Strom einer wässrigen Mineralsäure längs sowie tangential zum Strom eine Natrium- oder Kaliumwaserglaslösung einbringt, das dabei entstehende Kieselsäure-Hydrosol in ein gasförmiges Medium tropfenförmig versprüht, zum Hydrogel erstarren läßt und das so erhaltene Hydrogel ohne vorherige Alterung durch Waschen von Salzen befreit,

(1.2) das aus (1.1) resultierende Hydrogel trocknet, wobei die Trägergel-Bildung erfolgt, und

(2) das Trägergel (1) mit Chromtrioxid oder einer unter den Bedingungen des Verfahrensschritts (3) in Chromtrioxid überführbaren Chromverbindung belädt, wodurch ein chromhaltiges Trägergel entsteht, und

(3) das chromhaltige Trägergel (2) in einem wasserfreien, Sauerstoff in einer Konzentration von über 10 Vol.-% enthaltenden Gasstrom während 10 bis 1000 Minuten auf 400 bis 1100 °C erhitzt, wobei man das aus dem Verfahrensschritt (1.1) resultierende Hydrogel im Verfahrensschritt (1.2) inner-

EP 0 589 350 A3

## **EP 0 589 350 A3**

halb einer Zeit von nicht mehr als 60 Sekunden in einem formgebenden Schnelltrockner bei einer Eingangstemperatur von 80 bis 400 °C trocknet.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 4892

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
P,X D	EP-A-0 535 516 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * das ganze Dokument * & DE-A-41 32 894 ---	1-10	C08F10/00 C08F4/24 C08F4/02
D,A	EP-A-0 429 937 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * das ganze Dokument * ---	1-10	
A	FR-A-2 291 985 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche * ---	1,2,5,6, 8-10	
A	US-A-3 509 116 (COTE, J.A.; GREGORIAN, R.S.) * Anspruch; Beispiele * -----	1,7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16. September 1994	Prüfer Kaumann, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	